

化学修飾によるグラフェンのトポロジー制御と電子構造への影響

著者	田嶋 健太郎
出版者	法政大学大学院理工学研究科
雑誌名	法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編
巻	59
ページ	1-2
発行年	2018-03-31
URL	http://doi.org/10.15002/00021542

化学修飾によるグラフェンのトポロジー制御と電子構造への影響

TOPOLOGICAL MODIFICATION OF GRAPHENE BY CHEMICAL FUNCTIONALIZATION AND ITS EFFECTS ON ELECTRONIC PROPERTIES

田嶋健太郎

Kentaro TAJIMA

指導教員 高井和之

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Structure and electronic properties of Graphene can be tuned by chemical modification. In this study, we evaluated Graphene oxidized by Brodie and Hummers methods (GOs) and functionalized by benzene addition, in terms of chemical structure and electronic property. According to FT-IR spectra, hydroxyl and epoxy groups are more likely to be introduced by Hummers and Brodie method, respectively. The difference in functional groups between GO samples synthesized by different methods gives difference in electronic states, which is explained by the modification in the topology for the honeycomb lattice by covalently bonded functional groups in graphene. Functionalized graphene synthesized by reactions with different benzene addition mechanism also gives difference in electronic states. Chemical modification on graphene enables control of electronic states of graphene due to tuning of topology of pi-electron network.

Key Words : graphene oxide, chemical structure, functional group, topological tuning

1. 諸言

グラフェンは炭素原子 2 つの副格子からなる蜂の巣格子構造を持ち、グラフェンの特異な電子構造はこの副格子点の対称性に起因することが知られている。グラフェンに官能基を導入すると、元のグラフェンとは異なる物性を引き出すことができるため注目されている。酸化グラフェン (GO) はグラフェンの面内、端にヒドロキシル基、エポキシ基などの酸素含有官能基が導入されたグラフェン誘導体である。GO の合成法としては、Hummers 法、Brodie 法が一般的に用いられているが酸化剤の違いにより導入される官能基に差があり、合成される GO も異なる性質を示すと考えられるが、それらを比較した研究はまだ少ない[1]。また、ベンゼンを使った化学修飾については置換基による表面電位への影響が確認されている[2]。しかしこれらの研究では共有結合の形成を伴う化学修飾によりグラフェンの π 電子ネットワークのトポロジーが変調する観点についてはあまり注目していない。

本研究では、それぞれ 2 種類の方法でグラファイトの酸化及びベンゼン付加を行い化学構造、電子構造を比較することにより、化学修飾により生じたグラフェンのトポロジーの変調に伴う物性の違いを評価した[3]。

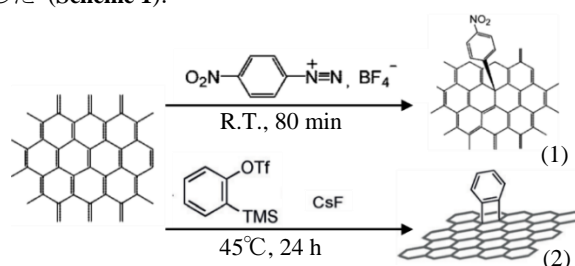
2. 実験

2.1 GO の合成

GO は過マンガン酸カリウムを酸化剤として用いる Hummers 法[4]、塩素酸カリウムを酸化剤として用いる Brodie 法[5]により合成し、それぞれ HGO, BGO とした。

2.2 グラファイトへのベンゼン付加

ベンゼンのラジカル付加反応をグラファイトを分散させた水中に 4-nitrobenzene-diazonium-tetrafluoroborat を加え室温暗中で 80 分攪拌することで実施し、ニトロベンゼンをグラファイトに付加した。アレーン環化付加反応をグラファイトを分散させたアセトニトリルに 2-trimethylsilyl-phenyl-triate とフッ化セシウムを加え 45°C で 24 時間攪拌することにより実施し、グラファイトにベンゼンを環化付加した。それぞれ R-graphite (1), C-graphite (2) とした (Scheme 1)。



Scheme 1 Chemical modification of graphite

2.3 構造・物性の評価

FT-IR スペクトルは日本分光製 FT/IR6600 を用いて 500 ~ 4000 cm^{-1} で測定を行った。UV-vis は日本分光製 V-770 を用いて 200 ~ 700 nm の範囲で測定した。静磁化率は SQUID 磁束計を用いて温度 2 ~ 300 K, 磁場 1 T で測定を行った。元素分析は JM10 MICRO CORDER を用いて行った。Raman スペクトルは Lab RAM-HR-Evolution を用いて励起波長 532 nm で測定を行った。

3. 結果・考察

3.1 GO の比較

Fig. 1 に BGO, HGO の FTIR スペクトルを示す。それぞれのスペクトルではエポキシ基 (1047 cm^{-1}) , ヒドロキシル基 (1363, 1224 cm^{-1}) , カルボキシル基 (1728 cm^{-1}) , カルボニル基 (1728 cm^{-1}) の存在が確認でき[6], 酸化により酸素含有官能基が導入されていることがわかる。特に, HGO はヒドロキシル基を, BGO はエポキシ基をそれぞれ高い割合で含んでいることがわかる。この導入される官能基の違いが GO の構造や性質に影響を与えていると考えられる。

Fig. 2 に HGO, BGO の UV-vis スペクトルを示す。230 nm 付近の吸収ピークは, C = C 結合の π - π^* 遷移に帰属され, sp^2 炭素が小さな π 共役系として島状に存在していることを示す。グラフェンは π - π^* 遷移ピークを 258 nm に有し, 酸化による π - π^* ピークの高エネルギーシフトは, π 共役のサイズが小さくなるにしたがって π - π^* 状態間のエネルギーギャップが大きくなることに対応する。

300 ~ 400 nm の広い肩部は, π 電子系の部分的な破壊によって生じる非結合状態に由来する n - π^* 遷移に対応している。BGO は 300 ~ 400 nm 付近の広いエネルギー領域で細かい特徴を示し, HGO は特徴が見られないことから HGO と BGO の官能基の違いは, 主に HGO と BGO の E_F 付近の非結合状態の違いと関連していると推察される。

静磁化率から求めた局在スピン濃度では HGO ($N_s = 2 \times 10^{19}$) は BGO ($N_s = 2 \times 10^{18}$) より高い値を示した。HGO は BGO に比べ強いスピン磁性を示すことがわかる。

エポキシ基はグラフェンの AB 副格子点の両者に同時に結合をするのに対し, ヒドロキシル基は AB 副格子点の一方にのみ結合するため, グラフェン面内で AB 副格子点の対称性が破れる。この対称性の破れは局所的な磁性を発現させる電子状態を π - π^* バンドの間に発生させるため, 比較的高い割合でヒドロキシル基を含む HGO は BGO に比べ強いスピン磁性を示していると考えられる。このことから酸化グラフェンの持つ官能基の種類や量は酸化法に依存し, 構造や電子状態に強く影響を与えていると言える。

3.2 ベンゼン付加グラファイトの比較

Table 1 に元素分析から求めた R-graphite, C-graphite, 原料グラファイトの H/C, N/C, O/C モル比を示す。R-graphite ではニトロベンゼンに由来する窒素の存在が確

認できた。また R-graphite, C-graphite で水素の増加が確認でき, それぞれの反応によってグラファイトがベンゼン環により修飾されたことが確認できる。

R-graphite, C-graphite, 原料グラファイトの Raman スペクトルより得た D バンドと G バンドの強度比 (I_D/I_G) と D' バンドと G バンドの強度比 ($I_{D'}/I_G$) を Fig. 3 に示す。D バンドの増加から官能化による π 共役ネットワークへの欠陥導入が確認できる。

C-graphite の I_D/I_G は R-graphite, graphite のものより低い値を示した。C-graphite, R-graphite のグラフェンに対する結合様式の違いはトポロジーの変調の差異を生じ, グラフェンの電子状態へ影響する可能性があると言える。

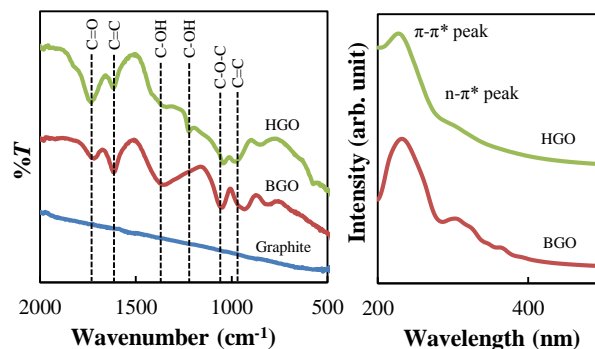


Fig. 1 FT-IR spectrum of HGO and BGO

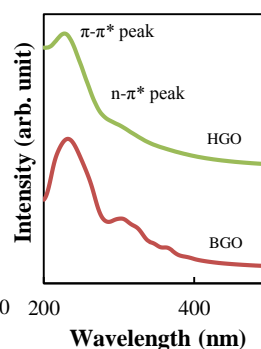


Fig. 2 UV-vis spectra for HGO and BGO

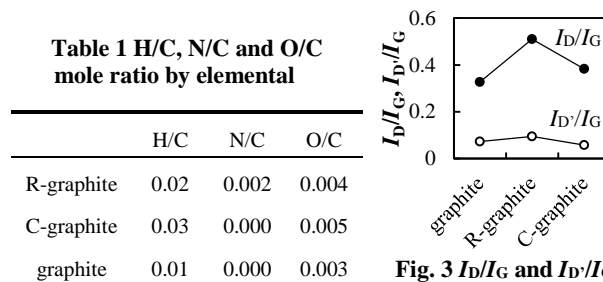


Fig. 3 I_D/I_G and $I_{D'}/I_G$ of functionalized graphite

4. 結言

GO に導入される官能基の種類や量は酸化方法に依存し, HGO はヒドロキシル基を, BGO はエポキシ基を高い割合で含んでいる。HGO と BGO の導入される官能基の違いは構造, 電子状態に影響を及ぼしている。ベンゼン付加によるグラフェンへの化学修飾においても, 異なる反応は構造のトポロジーの変調に差を生み, 結果としてグラフェンの電子状態に影響を及ぼしていると考えられる。

参考文献

- [1] A. V. Talyzin et al, Nanoscale, 6, 272, (2014)
- [2] F. M. Koehler et al, small, 6, 10, (2010)
- [3] K. Tajima et al, Polyhedron, 136, (2017)
- [4] B. C. Brodie, Phil. Trans. R. Soc. Lond., 149, 249-259 (1859)
- [5] D. C. Marcano et al, ACS Nano, 4, 8, 4806-4814 (2010)
- [6] J. Guerrero-Contreras, F. Caballero-Briones, Mater. Chem. Phys., 153, 209 (2015)